

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298844

(P2002-298844A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 2 9
	4/02		5 H 0 5 0
	10/40	10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-96504(P2001-96504)

(22) 出願日 平成13年 3 月29日 (2001. 3. 29)

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1
(71) 出願人 000108993
ダイソー株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目10番 8 号
(72) 発明者 井上 聡
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目10番 8 号
ダイソー株式会社内
(72) 発明者 村永 外志雄
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目10番 8 号
ダイソー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体型リチウムポリマー電池用バナジウム系複合正極およびそれを用いたリチウムポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】 小型軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を提供しうるリチウムポリマー電池用複合正極およびその正極を用いたリチウムポリマー電池を提供する。

【解決手段】 エチレンオキシド、重合度1~12のエチレンオキシド単位の側鎖を有するグリシジルエーテルからなる重量平均分子量が100万以上の共重合体（アリルグリシジルエーテルを含んでも良い）に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、正極活物質としてバナジウム系酸化物および導電性粒子からなる複合正極あるいはその複合正極にさらに重量平均分子量500以上2000以下のポリエチレングリコールを加えた複合正極を用いる。リチウム金属あるいはリチウム金属合金からなる負極、ならびにエチレンオキシド、側鎖に重合度1~12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテルとアリルグリシジルエーテルからなる重量平均分子量が100万以上の共重合体にリチウム塩を溶解した高分子固体電解質を架橋させた膜からなるリチウムポリマー電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキシド30～95モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～70モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、正極活物質粒子としてバナジウム系酸化物 VxO_5 ($x=2\sim2.5$)、および導電性粒子からなる複合体を集電体上に塗着したことを特徴とする複合正極。

【請求項2】 エチレンオキシド30～95モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～70モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、平均分子量が500以上2000以下のポリエチレングリコールまたはそのエーテル化合物、正極活物質粒子としてバナジウム系酸化物 VxO_5 ($x=2\sim2.5$)、および導電性粒子からなる複合体を集電体上に塗着したことを特徴とする複合正極。

【請求項3】 エチレンオキシド30～94モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～69モル%とアリルグリシジルエーテル1～5モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、正極活物質粒子としてバナジウム系酸化物 VxO_5 ($x=2\sim2.5$)、および導電性粒子からなる複合体を集電体上に塗着したことを特徴とする複合正極。

【請求項4】 エチレンオキシド30～94モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～69モル%とアリルグリシジルエーテル1～5モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、重量平均分子量が500以上2000以下のポリエチレングリコールまたはそのエーテル化合物、正極活物質粒子としてバナジウム系酸化物 VxO_5 ($x=2\sim2.5$)、および導電性粒子からなる複合体を集電体上に塗着したことを特徴とする複合正極。

【請求項5】 複合正極中の高分子固体電解質を架橋させたことを特徴とする請求項3または請求項4に記載の複合正極。

【請求項6】 高分子固体電解質に使用するリチウム塩が $LiN(CF_3SO_2)_2$ であり、このリチウム塩を共重合体100重量部に対して5～50重量部用いることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の複合正極。

【請求項7】 導電性粒子がケッチェンブラックあるいはアセチレンブラックであり、これらの導電性粒子を正極活物質粒子100重量部に対して5～20重量部用いることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の複合正極。

【請求項8】 正極活物質粒子100重量部に対して、高分子固体電解質5～35重量部用いることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の複合正極。

【請求項9】 請求項1から請求項5のいずれかに記載の複合正極、リチウム金属あるいはリチウム金属合金からなる負極、ならびにエチレンオキシド30～94モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～69モル%とアリルグリシジルエーテル1～5モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体にリチウム塩を溶解した高分子固体電解質を架橋させた膜からなるリチウムポリマー電池。

【請求項10】 請求項9記載のリチウムポリマー電池の充電方法において、3.6～4.2Vの範囲で終了することを特徴とするリチウムポリマー電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムポリマー電池用複合正極、およびその正極を用いたリチウムポリマー電池およびその使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池に関して、最近活発に研究がなされており、電池構成材料や組み立てについて多くの提案がなされている。例えば正極活物質として $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiS_2 等が用いられ、負極活物質としてリチウム、リチウム-アルミニウム合金、カーボン(ハードカーボン、天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、メソフェーズカーボンファイバー)等を用いる二次電池が提案されている。これらのリチウム二次電池においては、電解液として、リチウムイオンの移動できるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン等の1種以上の非プロトン性有機溶媒に $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム塩を溶解させた電解液が使用されている。しかし、これらの電解液は可燃性であるためこれらの電解液を使用したリチウム二次電池は発火や爆発の危険性がある。またリチウム金属やリチウム合金を負極として使用すると、負極上で生成するリチウムデントライトが正極に達して短絡する危険性もある。これらの問題点は電解液に有機溶媒を使用していることに起因する。

【0003】これらの問題点を解決するため電解液をポリマーでゲル化し固定したリチウムポリマー電池の開発が進められているが、まだ電解液の漏液の問題や60℃以上の高温環境下での使用に耐えるものではない。そこで、完全固体電解質ポリマーを用いた固体型リチウム電池の研究が進められている。夏らによって、正極の結着剤兼イオン導電体として分子量約2000のポリエチレングリコールを使用した正極と高分子固体電解質、リチウム金属を組み合わせたリチウムポリマー電池が60℃において、優れた電池特性を示すことがJ. Electorchem. Soc., 147, 2050(2000)に報告されている。しかしながら、この分子量約2000のポリエチレングリコールを正極に使用したリチウムポリマー電池はより高温(80℃以上)

では、特に電池のサイクル特性が大きく劣化する欠点を持っている。また、60℃以上の高温下において、このポリエチレングリコールは液体であるため、正極活物質および導電剤との結着力が弱く、正極内に多量に添加する必要があり、その量は正極活物質粒子100重量部に対して50重量部以上必要である。このため、複合正極中における活物質の割合が減少し、複合正極の持つエネルギー密度が小さくなってしまふ。このよう欠点のためいまだ実用に耐えうるリチウムポリマー電池用正極は開発されていない。また、特願平10-85890において、正極活物質としてV₂O₅を用いたリチウムポリマー電池用の正極に関する特許が述べられている。この特許においてV₂O₅を活物質とした正極を用いた電池は充電時の上限電圧が3.0Vと低く、このときの電池の放電容量はV₂O₅を用いた電池としては小さい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は小型軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を提供しうるリチウムポリマー電池用複合正極およびその正極を用いたリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】小型軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を得るためには高電圧で充電できる方が望ましいがバナジウム酸化物の場合従来3.5Vが上限であったが4.2Vまで充電できる複合正極を見いだした。

【0006】即ち、本発明はエチレンオキシド30～95モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～70モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質、正極活物質粒子としてバナジウム系酸化物V_xO₅ (x=2～2.5)、および導電性粒子からなる複合体を集電体上に塗着したことを特徴とする複合正極である。更に本発明は上記複合正極およびリチウム金属あるいはリチウム金属合金からなる負極、ならびにエチレンオキシド30～94モル%、側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル5～69モル%とアリルグリシジルエーテル1～5モル%からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体にリチウム塩を溶解した高分子固体電解質を架橋させた膜からなるリチウムポリマー電池を提供し、その充電方法を提供するものである。

【0007】本発明における複合正極において使用することが望ましい高分子固体電解質はエチレンオキシドと側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテルからなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を添加した高分子固体電解質である。この固体電解質は分子量約2000のポリエチレングリコールに比べ、分子量が高いため、機械的強度に優れている。さらに融点が高いため、60℃以

上の高温下においても正極活物質粒子および導電性粒子との結着性に優れている。結着性に優れたこの高分子固体電解質を複合正極に用いることにより、複合正極中の高分子固体電解質の量を少なくすることができる。これにより、複合正極のエネルギー密度を向上させることができる。また80℃以上の高温下においても固体であることから、平均分子量約2000のポリエチレングリコールを用いて作製した複合正極にくらべ、正極の劣化が起こりにくい。このことから、この高分子を用いた正極のリチウムポリマー電池は60℃だけでなく、さらに高温(80℃以上)下でも高い電池性能を発揮することができる。本発明において複合正極は高分子固体電解質、正極活物質粒子、導電性粒子の複合体を集電体上に塗着することにより作製される。集電体としてはアルミニウム、白金、炭素からなる箔、メッシュ、発泡などの形状のものを使用できる。

【0008】エチレンオキシドと側鎖に重合度1～12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテルにさらにアリルグリシジルエーテルを共重合させた共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解させた高分子固体電解質は架橋させることにより、さらに高分子固体電解質の強度を上げることができる。このため、この高分子固体電解質、正極活物質粒子、導電性粒子の複合体を集電体上に塗着したのち、架橋を行うと高分子固体電解質と正極活物質粒子および導電性粒子との結着性をさらにあげることが可能である。このときの架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線を用いることができる。複合正極中に平均分子量が500以上2000以下のポリエチレングリコールまたはそのエーテル化合物を添加することができる。ポリエチレングリコールのエーテル化合物としてはモノまたはジメチルエーテル、及びモノまたはジエチルエーテルが良い。複合正極中の高分子固体電解質を架橋することにより、正極活物質粒子および導電性粒子との結着性が強くなる。このため複合正極中に結着性に劣るポリエチレングリコールまたはそのエーテル化合物を添加しても、充放電サイクルを繰り返すことによる正極の劣化を減少させることができる。また、平均分子量が500以上2000以下のポリエチレングリコールまたはそのエーテル化合物は高温下(60℃以上)でのイオン導電性に優れるため、正極中に添加すると、特に大電流時における電池の充放電特性を改善することが可能となる。

【0009】リチウムポリマー二次電池の3V級正極材料としてはバナジウム系酸化物が広く使われてきた。バナジウム系酸化物は充電がすすむにつれ、電池電圧も単調に増加する。リチウムポリマー電池は電解質として高分子固体電解質を使用するが有機電解液に比べイオン導電性に劣り、充放電時の電圧の分極が大きい。このため、充電できる容量が充電時の分極で減少してしまうことに

なる。従来の高分子固体電解質としてポリエチレンオキシドを用いた電池では高分子固体電解質が分解することにより充電電圧の限界は3.5Vであった。また、前述した特許(特願平10-85890)においても、充電電圧の上限は3.0Vであった。本発明におけるエチレンオキシド(30~94モル%)、側鎖に重合度1~12のエチレンオキシド単位を有するグリシジルエーテル(5~69モル%)とアリルグリシジルエーテル(1~5モル%)からなる重量平均分子量が100万以上の共重合体に電解質塩としてリチウム塩を溶解した高分子固体電解質を架橋させた膜を高分子固体電解質膜として使用したリチウムポリマー電池はより高電圧(4.2V)まで充電することが可能であり、これにより従来のリチウムポリマー電池よりも高容量な電池とすることができる。また、満充電時においては電圧が急上昇するため充電終止電圧を設定することで容易に充電制御が行える。

【0010】電解質塩としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのうちで、正極中の高分子固体電解質に使用するリチウム塩としては $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ がより簡便に使用することができる。これは以下のような理由による。リチウム二次電池に広く使用されている LiPF_6 のようなリチウム塩は水分により容易に加水分解し、HFが発生する。この発生したHFは高分子固体電解質を分解してしまう。または、リチウム金属と反応してフッ化リチウムを生成する。一方、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は水分による加水分解はほとんどなく、HFも発生しないからである。また、共重合体100重量部に対して加える $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の量が5重量部より少ないと高分子固体電解質中のリチウムイオンの濃度が薄すぎ十分なリチウムイオン導電性が得られない。また共重合体100重量部に対し50重量部以上はリチウム塩が共重合体中に溶けきれず加えることができない。このことから高分子固体電解質中のリチウム塩としては $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が良く、その量は共重合体100重量部に対して5~50重量部が良い。

【0011】複合正極中に含まれる正極活物質粒子、および高分子固体電解質には電子伝導性はない。そこで複合正極中の正極活物質粒子において酸化還元反応がおこるためには複合正極中に導電性粒子を加えることが不可欠になる。導電性粒子としては少ない添加量で高い電子伝導性を複合正極に与えるケッチェンブラックやアセチレンブラックが適している。複合正極中の導電性粒子は正極活物質100重量部に対して5~20重量部が良い。これは、正極活物質粒子100重量部に対して5重量部より導電性粒子の添加量が少ないと複合正極に十分な電子導電性を与えることができず、複合正極中の正極活物質粒子における酸化還元反応が十分に起きない。これにより、正極活物質粒子の利用率が低下し、充放電容量は理論値より大きく減少する。一方、正極活物質粒子100重量部に対して20重量部以上添加すると複合正極の電子導電性は

確保できるものの、複合正極中の正極活物質の割合が低下する。これにより、複合正極の容量は低下してしまう。

【0012】複合正極中には正極活物質粒子100重量部に対して高分子固体電解質が5~35重量部含まれていることが良い。これは高分子固体電解質が5重量部以下であると正極活物質粒子に対する結着力が弱く複合正極が作製できない。また35重量部以上であると結着力は十分なものの、複合正極中の正極活物質粒子が減少し、複合正極の容量が低下してしまう。本実施例で使用した共重合体の重量平均分子量はゲルパーミュエーションクロマトグラフィ測定法により、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工株式会社製カラムのショウデックスKD-806、KD-806M、KD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。

【0013】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

V₂O₅粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(88モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(12モル%)の共重合体(重量平均分子量：150万) 0.15g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.033gをアセトニトリルに溶解させた。V₂O₅、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20μmのアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚みが40μmの複合正極を作製した。えられた複合正極、高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50μmに製膜したもの、負極として厚さ100μmのLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃の恒温槽中で0.5C、上限電圧4.1Vで定電流充電、0.2C、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。充放電を繰り返したときの放電容量を図1に示す。この図から、正極活物質1g当たり約300mAhの高い初期放電容量を示すことがわかる(以後、mAh/gは正極活物質1g当たりの充放電容量を表す)。80サイクル後も200mAh/gと高い放電容量を維持しており、試作した電池は60℃において高いサイクル特性を示すことがわかった。

【0014】実施例2

V₂O₅粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(88モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエ

ーテル(12モル%)の共重合体(重量平均分子量:150万) 0.20g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.067gをアセトニトリルに溶解させた。 V_2O_5 、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20 μm のアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40 μm の複合正極を作製した。えられた複合正極、高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50 μm に製膜したもの、負極として厚さ100 μm のLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃および80℃の恒温槽中で0.2C、上限電圧4.1Vで定電流充電、0.2C、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。電池試験温度が80℃においても60℃のときと同様の高いサイクル特性を示した。

【0015】比較例1

V_2O_5 粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.13gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、平均分子量約2000の

	初期放電容量(mAh/g)	50 サイクル後放電容量(mAh/g)
実施例 2(60℃)	231	223
比較例 1(60℃)	233	229
実施例 2(80℃)	233	225
比較例 1(80℃)	235	84

【0017】実施例3

V_2O_5 粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(88モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(12モル%)の共重合体(重量平均分子量:150万) 0.15g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.05gをアセトニトリルに溶解させた。 V_2O_5 、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20 μm のアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40 μm の複合正極を作製した。えられた複合正極、高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50 μm に製膜したもの、負極として厚さ100 μm のLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃の恒温槽中で0.2C、上限電圧を3.2、3.5、3.8、4.1、4.4Vと変化させて定電流充電、0.2C、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。上限電圧が3.6V以上でも、問題なく充電を行うことができた。それぞれの上限電圧における放電容量を図2に示す。これから、高い電圧まで充電することで電池の放電容量を増加させることができ

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル 0.53g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.177gをアセトニトリルに溶解させた。 V_2O_5 、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20 μm のアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40 μm の複合正極を作製した。えられた複合正極、高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50 μm に製膜したもの、負極として厚さ100 μm のLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃および80℃の恒温槽中で0.2C、上限電圧4.1Vで定電流充電、0.2C、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。電池試験温度が80℃においては60℃のときに比べ、サイクル特性の劣化が大きくなった。

【0016】

【表1】

た。図3に充放電サイクルを10サイクル目の充放電容量と電池電圧の関係を示す。この図から満充電にあたる容量270mAh/g付近で電池電圧が急上昇していることがわかる。充電終止電圧を4.0~4.2Vに設定することにより簡単に充電を制御することができることがわかった。

【0018】実施例4

V_2O_5 粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(88モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(12モル%)の共重合体(重量平均分子量:150万) 0.10g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.033gをアセトニトリルに溶解させた。 V_2O_5 、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20 μm のアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40 μm の複合正極を作製した。えられた複合正極、高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50 μm に製膜したもの、負極として厚さ100 μm のLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃の恒温槽中で上限電圧4.1Vで定電流充電、下限電圧

2.0Vで定電流放電を行った。0.2Cの電流で充放電を200サイクル繰り返したとき、電池の容量は初期容量の76%となった。また、0.5Cで充放電を行うと0.2Cで充放電を行ったときの容量の約68%となった。

【0019】実施例5

V₂O₅粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(82モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体(重量平均分子量：150万) 0.10g、LiN(CF₃SO₂)₂ 0.033g、過酸化ベンゾイル 0.005gをアセトニトリルに溶解させた。V₂O₅、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20μmのアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40μmの複合正極を作製した。この複合正極をアルゴンガス中、100℃、3時間加熱処理を行うことにより複合正極中の重合体の架橋を行った。高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部にLiN(CF₃SO₂)₂を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50μmに製膜したもの、負極として厚さ100μmのLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃の恒温槽中で上限電圧4.1Vで定電流充電、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。0.2Cの電流で充放電を200サイクル繰り返したとき、電池の容量は初期容量の81%となった。また、0.5Cで充放電を行うと0.2Cで充放電を行ったときの容量の約63%となった。これは、複合正極中の重合体を架橋処理することにより、正極活物質粒子および導電性粒子との結着性があがったため電池のサイクル寿命が伸び、架橋処理により複合正極中の高分子固体電解質のイオン導電性が低下したために0.5Cでの容量の低下が大きかったと考えられる。

【0020】実施例6

V₂O₅粉末 1.0g、ケッチェンブラック 0.15gの比率で採取し、乳鉢でよく混合した。一方、エチレンオキシド(82モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(18モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体(重量平均分子量：150万) 0.10g、分子量約2000のポリエチレングリコールジメチルエーテル 0.05g、LiN(CF₃SO₂)₂ 0.033g、過酸化ベンゾイル 0.005gをアセトニトリルに溶解させた。V₂O₅、ケッチェンブラック混合粉末に上記溶液を加え、乳鉢でよく混合し、正極スラリーを得た。このスラリーを厚み20μmのアルミ箔に塗布したのち、溶媒を80℃の乾燥器中で除去した。これをロールプレスすることにより、正極全体の厚み40μmの複合正極を作製した。この複合正極をアルゴンガス中、100℃、3時間加熱処理を行うことにより複合正極中の重合体の架橋を行った。高分子固体電解質膜としてエチレンオキシド(80.6モル%)と2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル(17.7モル%)とアリルグリシジルエーテル(1.7モル%)の共重合体100重量部にLiN(CF₃SO₂)₂を30重量部溶解させ架橋処理を行った高分子固体電解質を膜厚50μmに製膜したもの、負極として厚さ100μmのLi金属箔をはりあわせてコイン型セルを作製した。60℃の恒温槽中で上限電圧4.1Vで定電流充電、下限電圧2.0Vで定電流放電を行った。0.2Cの電流で充放電を200サイクル繰り返したとき、電池の容量は初期容量の79%となった。また、0.5Cで充放電を行うと0.2Cで充放電を行ったときの容量の約72%となった。これは、複合正極中の重合体を架橋処理することにより、正極活物質粒子および導電性粒子との結着性があがったため電池のサイクル寿命が伸び、複合正極中に添加したポリエチレングリコールジメチルエーテルにより、イオン導電性が向上したため0.5Cでの容量の低下が小さくなったと考えられる。

【0021】

【表2】

	200 サイクル後の容量(%)	0.5Cの容量/0.2Cの容量(%)
実施例 4	76	68
実施例 5	81	63
実施例 6	79	72

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、小型軽量で充放電容量の大きいリチウムポリマー電池を供する複合正極ならびにその正極を用いたリチウムポリマー電池がえられる。本発明の電池は高い電圧まで充電することが可能であり、このことにより高容量を達成しうる。本発明の電池は高温下においても安定に作動するため、電池温度が上がりやすい電気自動車やハイブリッド自動車、ロードレ

ベリング用電池等として使用できる。

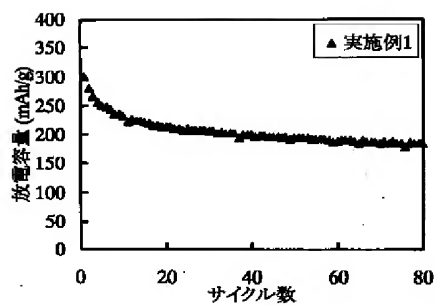
【図面の簡単な説明】

【図1】V₂O₅複合正極を用いた全固体リチウムポリマー電池の放電容量とサイクル特性との関係を示す。

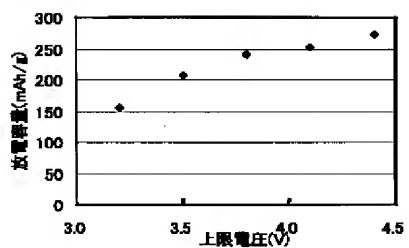
【図2】V₂O₅複合正極を用いたリチウムポリマー電池の充電時の上限電圧と放電容量との関係を示す。

【図3】V₂O₅複合正極を用いたリチウムポリマー電池の充放電容量と電池電圧の関係を示す。

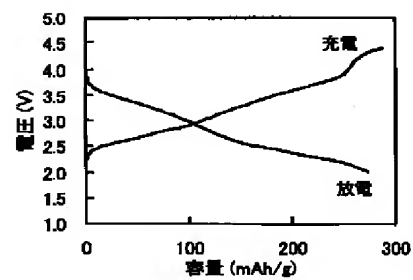
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ05 AK02 AL06 AM16
DJ16 EJ12 HJ01 HJ02 HJ11
5H050 AA05 AA07 BA17 CA02 CB07
FA17 GA22 HA01 HA02 HA11